

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-036289

(43)Date of publication of application : 06.02.1990

(51)Int.Cl.

C09J201/00

C09J 7/00

(21)Application number : 63-187548

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1988

(72)Inventor : TSUKAGOSHI ISAO  
NAKAJIMA ATSUO  
YAMAGUCHI YUTAKA

## (54) ONE-PACK TYPE ADHESIVE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a one-pack type adhesive excellent in preservation quality and solvent resistance by dispersing particles, having the outermost layer consisting of an inorganic thin layer and containing a reactive component as a core material in a component having reactivity with the above-mentioned core material.

CONSTITUTION: The objective adhesive obtained by dispersing particles prepared by coating the outermost layer of a core material consisting of one of reactive components consisting of one or more of a curing agent, crosslinking agent, curing accelerator and curing catalyst with an inorganic thin layer consisting of various metals, metal oxides, alloys, glass and ceramics, etc., in the other component having reactivity with the afore-mentioned core material. Furthermore, Cu, Ni, Co, Sn, Ag, Au, Pt, etc., subjected to electroless plating are cited as preferred examples of the inorganic thin layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-36289

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 J 201/00  
7/00

識別記号

J A P  
J H H

庁内整理番号

8215-4 J  
6944-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 一液型接着剤

⑯ 特 願 昭63-187548

⑰ 出 願 昭63(1988)7月27日

⑱ 発 明 者 塚 越 功 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 中 島 敦 夫 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 山 口 豊 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

明細書

1. 発明の名称

一液型接着剤

2. 特許請求の範囲

- 互いに反応性を有する反応性成分の一方を核材とし、その少なくとも最外層を無機質薄層により実質的に覆ってなる粒子を、核材と反応性を有する他方の成分中に分散してなることを特徴とする一液型接着剤。

- 無機質薄層が無電解めっき法により得られた金属層である請求項1記載の一液型接着剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は保存性及び耐溶剤性に優れた一液型接着剤に関する。

(従来の技術)

互いに反応性を有する反応性成分の一方を微小容器(マイクロカプセル)で隔離することにより、保存性と高速反応性を両立しようとする試みは古くから行われている。例えば、アミン系等の硬化剤を核材としポリウレタンやゼラチン等の壁材で被覆してなるマイクロカプセル型硬化剤をエポキシ樹脂中に分散しておき、使用時の加熱、加圧、あるいは加熱加圧等によりマイクロカプセルを破壊することで、硬化剤とエポキシ樹脂を一体化して反応せしめる一液型接着剤が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

前記した一液型接着剤は、保存性の長期化が一応得られるものの冷蔵(凍)庫などによる低温保管が必要であった。この理由は、壁材が薄層の高分子物質であることから長期的には浸透、拡散等により樹脂等の主剤と硬化剤の一体化及びそのための反応が高温保管になるほど進行するためである。

また壁材の耐溶剤性が低いことから、溶剤によ

る希釈が困難であり、特別の不溶性溶剤を選択しなければならない問題があり、そのために前記一液型接着剤を変性するには例えば無溶剤系を用いる等の制限があり、充分な接着剤特性を得るための組成物が得難かった。

さらに、この一液型接着剤中にニッケル(Ni)や銀(Ag)等の導電性充填剤を混合して一液型の導電性組成物を得ようとする、これらの導電性充填剤がマイクロカプセルに比べ硬質であるため混合時の攪拌や混練等によりマイクロカプセルの破壊が生じ、接着剤の保存性が無くなってしまう欠点を有していた。

本発明は、保存性および耐溶剤性の格段に向上した一液型接着剤を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、互いに反応性を有する反応性成分の一方を核材とし、その少なくとも最外層を無機質薄層により実質的に覆ってなる粒子を、核材と反応性を有する他方の成分中に分散してなることを

凝集し易いことから作業性に劣り、 $50\mu\text{m}$ 以上では接着剤の硬化時に主剤と硬化剤との不均一層を形成し易い。これらのことから、更に好ましい粒径の範囲は $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である。

核材1としては、反応性成分の一方である硬化剤(本発明では、硬化剤、架橋剤、硬化促進剤、および硬化触媒のうちこれらの単独もしくは任意の混合体を以下硬化剤という)あるいは主剤のどちらかが選択され、残りは粒子の分散媒体となる。一般的には、主剤に対して硬化剤の配合比は少量で良い場合が多いことから、硬化剤成分を核材1とすることが製造上の簡便さや製品の外觀上から好ましい形態である。

硬化剤としては主剤に対して反応性を有する公知の各種の物質を用いることができる。接着剤として最も汎用的なエポキシ樹脂の場合を例示すると、脂肪族アミン、芳香族アミン、カルボン酸無水物、チオール、アルコール、フェノール、イソシアネート、第3級アミン、ホウ素錯塩、無機酸、ヒドラジド、イミダゾールなどの各系から任意に

特徴とする一液型接着剤に関する。

本発明の一実施例に係わる粒子を第1図～第3図により説明する。第1図は本発明に好適な粒子の構成を示す断面模式図であり、反応性成分よりなる核材1の表面を無機質薄層2で実質的に覆ってなる粒子を示している。第2図は、核材1とこれを実質的に覆ってなる無機質薄層2との間に高分子壁材3が形成された粒子を示している。第3図は核材1と高分子壁材3よりなる凝集体の表面を無機質薄層で実質的に覆ってなる粒子を示している。いずれの粒子も本発明に好ましく適用できる。上記したように少なくとも核材が金属薄層で覆われていれば良いので、上記のような各種形態の粒子が混在しても良い。

粒子の形は第1図～第2図に代表されるような球体が代表的であるが、楕円形や不定形等その形は問わない。これら粒子の大きさは、 $0.01\sim 数\text{mm}$ 程度が適用可能であり用途に応じて選択すれば良いのでその大きさは問わないが、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 程度が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以下では粒子が

選択できる。

その他、次世代接着剤として使用実績の増加しつつあるアクリル系接着剤の場合には例えばブライマー成分であるアルデヒドと第1級アミンの反応縮合物を核材として用いたり、各種被着体に対して有用なポリウレタン系接着剤の場合には例えば各種のイソシアネートやポリイソシアネート類および金属石ケン類を用いたり、ジエン系ゴム接着剤や不飽和ポリエステル樹脂の場合などの過酸化物などが例示できる。

その他にも例えば酸、アルカリ、塩化物、硫酸、キノイド、金属酸化物、増感剤等の主剤との公知の組み合わせが適用できる。

無機質薄層2の材質としては、各種の金属、金属酸化物、合金およびガラス、セラミックス等が適用できる。金属を例示するとZn、Al、Sb、Au、Ag、Sn、Fe、Ta、Cr、Cd、Mn、Mo、Cu、Pb、Ni、Pd、Ptなどがあり、これらを単独もしくは複合して用いることが可能であり、さらに特殊な目的として例えば硬度、表面張力、密着性、密度などの

改良の為に他の元素や化合物を添加しても良い。これら金属薄膜はまた2層以上の構成としても良い。

無機質薄膜2の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法、高速気流中衝撃法および溶射法などのいわゆる乾式法やめっき法などが適用可能である。これらのうち湿式の分散系によることから均一厚みが得やすく、更に処理時の温度が比較的低温でよく、基材への悪影響が少ないこと等により、無電解めっき法が特に好ましく適用できる。無電解めっきが可能な金属としては、Cu、Ni、Co、Sn、Ag、Au、Pt、などがあり、これら及びこれらと他の金属との合金類も知られており、前記金属類の中でも好ましく適用できる。

無機質薄膜2の厚みとしては、0.005～5 $\mu$ m程度が一般的に適用できる。ここに厚みは、例えば下地層のある場合にはその層をも含むものとする。厚みが0.005 $\mu$ m未満では主剤と硬化剤との隔離性が減少し、5 $\mu$ mを超えると接着剤の

使用時に無機質薄膜が破壊し難くなり高圧力や高温度が必要となるので好ましくない。これらのことから、好ましい無機質薄膜の厚みは0.01～2 $\mu$ mである。

無機質薄膜が導電性の金属の場合には導電性接着剤用途に、ガラス、セラミックス又は導電性の悪い金属の場合は絶縁性接着剤用途に用いることが好ましい。

粒子が高分子壁材3を有するものは、核剤が液体や気体あるいは水溶性物質、低融点物質などの無機質薄膜2を直接基材1上に形成し難い場合に特に好ましい形態である。

高分子壁材3の形成方法としては公知の方法、例えば界面反応法、*in situ*重合法、液中硬化被覆法などの化学的技法や、コアセルベーション、液中乾燥法等の物理化学的技法、及び気中懸濁被覆法、噴霧乾燥法、メカノケミカル法等の機械的技法などから単独もしくは組み合わせて用いることができる。又、従来の高分子壁材で被覆された市販のマイクロカプセル状硬化剤をそのま

ま適用することも可能である。

第1図～第3図において、粒子を形成する各界面には密着性や濡れ性、分散性及び耐食性などの向上を目的として、キレート剤、カップリング剤、界面活性剤、防錆剤などの薄膜を形成できるものとする。

本発明の一液型接着剤は、上記よりなる粒子を粒子中の核剤と反応性を有する物質中に分散することにより得られる。基材と反応性を有する物質としては、基材が硬化剤の場合について以下例示すると、前記したエポキシ樹脂等の他に、尿素、メラシン、グアナミン、フェノール、キシレン、フラン、ジアリルフタレート等の各樹脂類よりなるいわゆる熱硬化型接着剤や、ポリエステル、ポリウレタン、ポリビニルブチラル、フェノキシ、ポリアミド、ポリイミド、シアノアクリレートなどのいわゆる反応性接着剤類、およびカルボキシル基やヒドロキシル基などの官能基含有型のゴムやエラストマーなどがあり、これらは単独もしくは2種以上の混合物としても適用できる。

これらには硬化促進剤や硬化触媒を添加することも可能であり、その他に溶剤類や分散媒、粘性調整剤、充填剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、重合防止剤、カップリング剤などの一般的な接着剤の調整剤を添加することが可能である。また保存性に悪影響を及ぼさない範囲で、硬化剤や架橋剤類を添加しても良い。

粒子の分散方法は攪拌、ロール混合などの一般的方法が採用できる。注意すべきは、主剤と硬化剤との反応性に着目して温度や圧力を粒子の破壊を生じない条件以下で行うことである。また粒子の添加量は、一般的な主剤と硬化剤の配合比を参考に金属薄膜の重量も考慮して決定すれば良い。この時主剤側に他の物質を添加するなどして主剤側の官能基量を硬化剤量（粒子の添加量）に合わせて調節することも可能である。

以上よりなる一液型接着剤の形態としては、前記の粒子を主剤中に分散してなる液状接着剤でも良いし、又フィルム状であっても良い。液状の場合には例えばメチルエチルケトン等の溶剤類や水

等の分散媒を、又フィルム状の場合には離形紙等のセパレータを各々必要に応じて用いることが出来る。フィルム状であると、接着剤の塗布工程が不要であり均一厚みの接着剤層を簡単に得ることが出来るので好ましい形態である。

本発明になる一液型接着剤の使用方法としては、2種の被着体間に配置して加熱加圧あるいは加圧により粒子を破壊したり、例えば塗料の場合には被着体表面に形成して加熱することによって核材の膨張圧により粒子を破壊するなどして主剤と硬化剤との一体化及び硬化反応を進めれば良い。

#### (作用)

本発明においては、互いに反応性を有する反応性成分の一方を核材とし、少なくともその最外層を無気質層で覆ってなる粒子を核材と反応性を有する物質中に分散させたことにより、無気質層の有する遮蔽性により分散媒の核材への浸透等が起り難くになり、得られた一液型接着剤の長期保存性が著しく向上した。また無機質層の有

する耐溶剤性により、溶剤に対してきわめて安定化したので接着剤系の溶剤加工が可能となり変性が容易となった。更に導電性充填剤と本発明になる粒子を複合して用いても、両者はその表面が同様な性質であるために粒子の破壊を生じ難くなり加工性及び保存性が大巾に向上した。

また無機質層はきわめて薄くて上記の作用効果が得られるので、従来と同様な使用方法すなわち加圧、加熱加圧、加熱といった使用目的にそった簡単な方法により主剤と硬化剤の一体化及び硬化反応を得ることが可能である。

#### (実施例)

本発明を以下実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### (1) 粒子の作製

##### (イ) 前処理

キュアゾール 2 M Z-O K (2-メチルイミダゾール・イソシアヌール酸付加物、融点約 250

##### (2) 接着剤の調整

エビコート 828 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ株式会社製商品名) 100g と前記粒子 15g (核材としては 7.0g) を攪拌して一液型のエポキシ接着剤の配合物を得た。

##### (3) 保存性の評価

上記配合物を 65℃ 恒温槽中に放置し初期粘度の 2 倍になる時間を測定 (以下可使時間) したが 30 日後も粘度の変化はほとんど無かった。この物の 150℃ ゲルタイム (JIS, K-5909) は 59 秒であった。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様だが、硬化剤の被覆処理を行わなかった。この物の前記可使時間は 3 日であり、ゲルタイムは 55 秒であった。

℃、四国化成工業株式会社製商品名) を分級して、平均粒径 10  $\mu$ m の硬化剤粉体を得た。この粉体をトルエン中で強制的に攪拌して脱脂および粗化を兼ねた前処理を行い、その後濾過によりトルエンを分離して、前処理した硬化剤の核材を得た。

##### (ロ) 活性化

次にサーキットブレップ 3316 (PdCl + Cl + HCl + SnCl<sub>2</sub> 系の活性化処理液、日本エレクトロブレーティングエンジニアーズ株式会社製商品名) 中に分散し、25℃ - 20 分間の攪拌により活性化処理を行ない、つづいて水洗、濾過により表面を活性化した核材を得た。

##### (ハ) 無電解 Cu めっき

活性化処理後の核材をサーキットブレップ 5501 (無電解 Cu めっき液、日本エレクトロブレーティングエンジニアーズ株式会社製商品名) 液中に浸漬し、30℃ - 30 分間強制攪拌を行った。所定時間後水洗、乾燥を行い、平均粒径 10  $\mu$ m の核材上に厚み約 0.3  $\mu$ m (走査型電子顕微鏡による断面観察) の Cu 被覆層を有する粒子を得た。

## 実施例2

市販のマイクロカプセル型硬化剤であるノバキエー H X-3741 (核材はイミタゾール変性物、旭化成工業株式会社製商品名)を用いた。このものは既に硬化剤成分がポリウレタン系の高分子壁材により覆われており、液状エポキシ主剤中に分散されている。そこで過剰のトルエンにより希釈及び洗浄、濾過を繰り返してマイクロカプセル型硬化剤を分離した。その後、実施例1と同様に活性化処理を行い、ブルーシューマ (無電解Niめっき液、日本カニゼン株式会社製商品名) 液中に浸漬し80℃-30分間強制攪拌を行った。つづいて水洗、乾燥を行い、平均粒径5μmの核材/ポリウレタン/Cuの構成を有する粒子を得た。

エビコート1001 (ビスフェノール製エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ株式会社製商品名) / パラブレンP-22S (ポリウレタン樹脂、日本エラストラン株式会社製商品名) = 70/30の固形分比であり、溶剤 (1,4 ジオキサン/メチルエチルケトン (MEK) = 1/1) により30%溶

液とした接着剤溶液330g中に前記粒子40gを添加し攪拌した。この溶液をOPP (2軸延伸ポリプロピレンフィルム) 50μm上に塗布し、90℃-15分間の乾燥を行い30μmの厚みを有するフィルム状一液型接着剤を得た。このフィルムのゲルタイムは25秒と速硬化性であった。またフィルムは65℃-30日保管後も、充分に使用可能であった。

## 比較例2

実施例2と同様だが、粒子の金属被覆を行わなかった。この場合、極性溶媒である1,4-ジオキサンおよびMEKによりマイクロカプセルの壁材が膨張および溶解し、接着剤の粘度が上昇し、また得られたフィルムはほとんど硬化してしまい使用不能であった。

## 実施例3

実施例1の一液型接着剤115gに、シルベストTCG-1 (銀粉、粒径約3μm、株式会社徳

力化学研究所製商品名) を30g (20体積%) 添加して強制的に攪拌して導電性の一液型接着剤を得た。この接着剤を室温で6ヶ月保管してもその粘度は変わらず優れた保存性を示した。

## 符号の説明

- |         |         |
|---------|---------|
| 1 核材    | 2 無気質薄層 |
| 3 高分子壁材 |         |

代理人 弁理士 廣瀬 章



## 比較例3

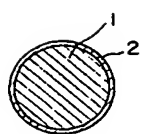
比較例1の接着剤に実施例3の銀粉を添加し、強制攪拌を行ったところ、接着剤の増粘が認められた。この接着剤は室温5日後にはゲル状となり使用不可能であった。

## 〔発明の効果〕

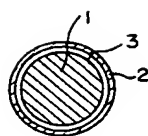
本発明になる一液型接着剤は保存性及び耐溶剤性に格段に優れ、材料選択の制限や加工時の障害が無い高性能接着剤であり、その工業的価値は極めて大である。

## 4. 図面の簡単な説明

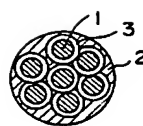
第1図～第3図は、本発明の一実施例に係わる粒子の断面模式図である。



第 1 図



第 2 図



第 3 図

- 1. 核材
- 2. 無機質層
- 3. 高分子壁材